

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003272630  
PUBLICATION DATE : 26-09-03

APPLICATION DATE : 19-03-02  
APPLICATION NUMBER : 2002076618

APPLICANT : DENSO CORP;

INVENTOR : OOKIJIMA TAKASHI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : MANUFACTURING METHOD OF NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a negative electrode active material capable of manufacturing at low cost the negative electrode active material with the surface coated with graphite of a broken layer structure.

SOLUTION: The manufacturing method of the negative electrode active material comprises a coating process giving a mechanofusion treatment on base material particles consisting of graphite and/or graphitizable carbon and carbon for coating and coating the carbon for coating at least on a part of the surface of the base material particles, a sintering process of sintering the base material particles put through the coating process in a state of non-compressed integration. The negative electrode active material manufactured by the manufacturing method can restrain decomposition of electrolyte solution to get a high charge/discharge efficiency, which realizes a battery with excellent cycle characteristics.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-272630  
(P2003-272630A)

(43) 公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

10/40

10/40

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-76618(P2002-76618)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 大木 俊

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面に乱層構造の黒鉛が被覆した負極活物質を安価に製造することができる負極活物質の製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の負極活物質の製造方法は、黒鉛および/または易黒鉛化性炭素よりなる基材粒子と、被覆用炭素とにメカノフュージョン処理を施して、被覆用炭素材に基材粒子の表面の少なくとも一部を被覆させる被覆工程と、被覆工程が施された基材粒子を非圧縮の集積状態で焼成する焼成工程と、を有することを特徴とする。本発明の製造方法により製造された負極活物質は、電解液の分解を抑制でき、高い充放電効率が得られることから良好なサイクル特性を実現できる電池を得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な負極活物質を有する負極と、該正極と該負極との間で該リチウムイオンを移動させる電解液と、を備えるリチウム電池の負極活物質の製造方法であって、黒鉛および／または易黒鉛化性炭素よりなる基材粒子と、被覆用炭素とにメカノフュージョン処理を施して、該被覆用炭素材に該基材粒子の表面の少なくとも一部を被覆させる被覆工程と、該被覆工程が施された該基材粒子を非圧縮の集積状態で焼成する焼成工程と、を有することを特徴とする負極活物質の製造方法。

【請求項2】 前記被覆用炭素は、軟化点が200℃以上である請求項1に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項3】 前記被覆用炭素は、軟化点が250℃以上である請求項2に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項4】 前記被覆用炭素は、異方性ピッチである請求項2または3に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項5】 前記被覆用炭素は、石油系ピッチである請求項4に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項6】 前記メカノフュージョン処理における前記被覆用炭素量は、前記基材粒子の重量を100wt%としたときに、10wt%以上である請求項1～5のいずれかに記載の負極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に用いられる負極活物質の製造方法に関し、詳しくは、高エネルギー密度・出力密度・高寿命性能な負極活物質を安価に製造できる負極活物質の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ノート型コンピュータ、小型携帯機器あるいは自動車のクリーンなエネルギー源として高性能なリチウム二次電池の開発が盛んになっている。その中で、高エネルギー密度・高出力密度・高寿命性能であることはもちろん、より安価であることが求められている。特に、自動車用電池においては、これらの要求が顕著である。

【0003】現在、リチウム電池の負極活物質には、リチウムをインターカレート又はドーピング可能な炭素材料が用いられている。

【0004】リチウム電池の負極活物質に用いられる炭素材料の中で、難黒鉛化性炭素は、黒鉛インターカレーション化合物( $LiC_6$ )の理論容量を越える高容量かつ高エネルギー密度を得られることが知られている。しかしながら、難黒鉛化性炭素は、黒鉛や易黒鉛化性炭素に比べ、不可逆容量が大きいことから実用上大きな欠点を有している。

【0005】一方、黒鉛や易黒鉛化性炭素も結晶性が高

くなるほど、リチウム電池において電解液と接触したときに電解液の分解による充放電効率の低下が生じることが知られている。充放電効率の低下は、リチウム電池のサイクル特性の低下として現れる。

【0006】そこで、黒鉛や易黒鉛化性炭素の表層を乱層構造な炭素とすることで電解液の分解による充放電効率の低下を抑制できることが、特開平4-368778号、特開平4-370662号、特開平5-94838号、特開平5-190209号、特開平5-121066号、特開平8-227714号、特開平10-12217号、特開平11-343108号などに示されている。

【0007】特開平4-368778号には、活物質となる炭素の電解液と接する表面が非晶質炭素により覆われていることを特徴とする二次電池用炭素負極が開示されている。

【0008】しかしながら、特開平4-368778号に記載の二次電池用炭素負極は、炭素粒子表面に気相法により炭素被覆層を形成しているため、各炭素粒子の融着・凝集などは起こらず、性能の優れた材料が得られるが、量産性、コストなどの面で実用上大きな問題点がある。

【0009】特開平4-370662号には、多層構造を有し、下記(1)および(2)を満足する炭素質物を主成分とする担持体に、活物質であるアルカリ金属を担持させた二次電池用電極。(1)真密度が $1.80\text{ g/cm}^3$ 以上である、(2)波長 $5145\text{ Å}$ のアルゴンイオンレーザ光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_A$ 、 $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_B$ を有し、上記 $P_A$ の強度 $I_A$ に対する $P_B$ の強度 $I_B$ の比 $R=I_B/I_A$ が0.4以上である。が開示されている。

【0010】特開平5-94838号には、再充電可能な正極と、再充電可能な負極とを備えた二次電池であって、該正極が金属カルコゲン化合物を含み、該負極が、下記(A)の要件を満たす炭素質物の粒子状ないし繊維状の核の表面に、下記(B)の要件を満たす炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質材料を主成分として構成されていることを特徴とする二次電池。(A)X線広角回折法による(002)面の面間隔が $3.45\text{ Å}$ 未満である。(B)波数 $5145\text{ Å}$ のアルゴンイオンレーザ光を用いたラマンスペクトル分析において、式

(I)で定義されるG値が2.0未満である。 $G=I_A/I_B$ ただし、 $I_A$ は $1580\pm 100\text{ cm}^{-1}$ 、 $I_B$ は $1360\pm 100\text{ cm}^{-1}$ のそれぞれ波数域におけるスペクトル強度の積分値である。が開示されている。

【0011】特開平5-190209号には、カソードと、溶質及び少なくとも1種の溶媒を含む液体電解質と、0.8を上回る結晶化度を有する極めて結晶化が進んでおり且つリチウムイオンを挿入し得る炭素質材料と

を含むアノードとから成る再充電可能な化学電池であって、前記炭素質材料が、電解質の前記溶媒に対して不透過性であるがリチウムを拡散させ得る薄層を表面に備えた単相粒子から成り、前記不透過性が固有の特性であるかまたは前記電解質の反応性による前記層の不動態化によって生じたものであることを特徴とする再充電可能な化学電池が開示されている。

【0012】特開平5-121066号には、電解液として有機溶媒を含む非水電池の負極であって、負極中の活物質は、炭素網面の面間隔d002が0.337nm未満の黒鉛状炭素質を炭素網面の面間隔d002が0.337nm以上の炭素質で被覆してなる複合炭素質であることを特徴とする、非水電池負極が開示されている。

【0013】上記公報においては、量産性に優れた液相炭素化および固相炭素化を利用した製造方法が記載されている。しかしながら、これらの公報に記載の製造方法は、炭素化の際に黒鉛粒子同士が融着・凝集するので、電極作製の際に材料を粉碎する必要がある、粉碎により黒鉛の活性な面が新たに露出し、サイクル特性が低下するなどの問題を生じていた。

【0014】特開平11-343108号には、芯材炭素材料を、被覆形成用炭素材料に浸漬した後、分離された芯材炭素材料に有機溶媒を加え、洗浄し、乾燥し、焼成することを特徴とする表面に被覆層を有する被覆炭素材料の製造方法が開示されている。

【0015】特開平11-343108号には、液相炭素化により粉碎面を有しない製法が記載されているが、重質油等で被覆した後、焼成前に洗浄、乾燥工程を有することから工程が複雑となる。また、洗浄の際に洗浄液となる有機溶剤や洗い流される重質油等の処理によりコスト高となる問題点を生じていた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、表面に乱層構造の黒鉛が被覆した負極活物質を安価に製造することができる負極活物質の製造方法を提供することを課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者らは基材粒子に被覆用炭素をメカノフュージョン処理して被覆用炭素が均一に被覆した基材粒子を製造し、この基材粒子を焼成することで上記課題を解決できることを見いだした。

【0018】すなわち、本発明の負極活物質の製造方法は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間でリチウムイオンを移動させる電解液と、を備えるリチウム電池の負極活物質の製造方法であって、黒鉛および/または易黒鉛化性炭素よりなる基材粒子と、被覆用炭素とにメカノフュージョン処理を施して、被覆用炭素材に基材粒子の表面の少

なくとも一部を被覆させる被覆工程と、被覆工程が施された基材粒子を非圧縮の集積状態で焼成する焼成工程と、を有することを特徴とする。

【0019】本発明の負極活物質の製造方法は、メカノフュージョン処理を用いて被覆用炭素を基材粒子に被覆している。メカノフュージョン処理は、液相炭素化法と異なり、ビッチ量は必要最低限で余分なビッチを仕込む必要が無く洗浄工程が廃止でき、洗浄に用いる溶媒も必要とせず安価に製造できる。更に、個々の粒子に固相で被覆原料を被覆するために焼成後の融着・凝集が防止でき、粉碎工程が不要となる。しかるに粉碎面からの新たな活性な面の生成が抑制できる。よって、電解液の分解を抑制でき、高い充放電効率が得られることから良好なサイクル特性を実現できる電池を得られる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の負極活物質の製造方法は、被覆工程と、焼結工程と、を有する。

【0021】被覆工程は、黒鉛および/または易黒鉛化性炭素よりなる基材粒子と、被覆用炭素とにメカノフュージョン処理を施して、被覆用炭素材に基材粒子の表面の少なくとも一部を被覆させる工程である。すなわち、被覆工程は、固相反応により基材粒子の表面に被覆用炭素を被覆する。固相反応による被覆は、製造時に被覆用炭素を過剰に必要としないため、材料コストの上昇を抑えることができる。また、固相反応により被覆を行うことで、液相炭素化法を用いて被覆したときには必要であった洗浄工程を廃止できるとともに、洗浄に用いる溶媒も必要とせず安価に製造できる。さらに、メカノフュージョン処理による被覆を行うため、基材粒子の形状が略球形に整えられる。

【0022】焼結工程は、被覆工程が施された基材粒子を非圧縮の集積状態で焼成する工程である。被覆工程が施された基材粒子を焼成することで被覆用炭素が基材粒子と一体に形成される。

【0023】本発明の製造方法は、被覆工程が固相反応で進行しているため、非圧縮の集積状態で焼成工程が施されても基材粒子同士の融着・凝集が防止でき、粉碎工程が不要となる。すなわち、製造に要する加工工程数を減らすことができる。また、粉碎工程が不要となることで、粉碎工程を行うことにより生じる基材粒子の破碎による不具合の発生が抑えられる。基材粒子の破碎が生じると、基材粒子の結晶性の高い活性な表面が露出し、この露出した表面が電解液と接触すると電解液の分解による電池性能の低下が生じる。なお、本発明の製造方法において、焼結工程が施された状態では、基材粒子同士が凝集を生じることがあるが、この基材粒子の凝集は、電極を製造する時に施されるバインダや溶剤等との混合等の処理により基材粒子の活性な表面を露出させることなく分離できる。

【0024】本発明の製造方法は、良好な性能を有する

電池が得られる負極活物質を安価に製造することができる。また、本発明の製造方法により製造される負極活物質は、基材粒子の結晶化度に比べて、基材粒子の表面に付着しあるいは基材粒子の表面を被覆している炭素材料の結晶化度が低い。

【0025】被覆用炭素は、軟化点が $200^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。被覆用炭素の軟化点が $200^{\circ}\text{C}$ 以上となることで、被覆工程において基材粒子の表面に固相反応で被覆用炭素を被覆できる。すなわち、被覆工程がメカノフュージョン処理を固相で行うため、軟化点がメカノフュージョン処理中の発熱度以上であることが好ましい。より好ましくは、軟化点が $250^{\circ}\text{C}$ 以上である。

【0026】被覆用炭素は、異方性ピッチであることが好ましい。被覆用炭素が異方性ピッチよりなることで、基材粒子の表面を乱層な炭素が被覆できる。被覆形炭素は、石油系ピッチであることが好ましい。

【0027】一般に、ピッチは、コールタールを出発原料とする石炭系ピッチと石油系重質油を出発原料とする石油系ピッチに大きく区別される。ピッチは、これらの原料を熱処理することによって得られるが、熱処理する温度が上昇し、処理時間が長くなるにしたがって光学的に等方性だった原料中に異方性組織が発生し、この組織が成長する。また、熱処理時に酸素源として空気を吹き込むことにより異方性組織の成長を阻害し、光学的に等方性のピッチを得ることも可能である。等方性ピッチとは異方性組織がほとんどないピッチを意味し、異方性ピッチとは大半が異方性組織であるピッチあるいは異方性組織と等方性組織が混在しているピッチを示す。

【0028】メカノフュージョン処理における被覆用炭素量は、基材粒子の重量を $100\text{wt}\%$ としたときに、 $10\text{wt}\%$ 以上であることが好ましい。メカノフュージョン処理における被覆用炭素量が $10\text{wt}\%$ 以上となることで、基材粒子の表面を被覆用炭素が被覆した負極活物質を製造することができる。

【0029】本発明の製造方法において、基材粒子は、特に限定されるものではない。なお、基材粒子は、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔( $d_{002}$ )が $0.335\text{nm}\sim 0.340\text{nm}$ 、(002)面方向の結晶厚み( $L_c$ )が $10\text{nm}$ 以上(より好ましくは $100\text{nm}$ 以上)、(110)面方向の結晶厚み( $L_a$ )が $10\text{nm}$ 以上(より好ましくは $100\text{nm}$ 以上)である結晶性を有する黒鉛材料および易黒鉛化性炭素材料を使用することが好ましい。

【0030】本発明の製造方法において、被覆工程のメカノフュージョン処理は、特に限定されるものではない。なお、メカノフュージョン処理は、基材粒子と被覆用炭素の原料比・メカノフュージョン処理の処理装置の規模等によって最適化することが好ましい。処理時間が短いと十分に基材粒子に被覆用炭素がコートできなくなり、処理時間が長すぎると基材粒子が壊れる等の不具合

が生じるようになる。

【0031】(メカノフュージョン装置と原理)メカノフュージョン装置における固相反応の概略図を図1に示した。メカノフュージョン装置において、回転容器内に投入された粉体原料は、遠心力によりその内壁に押し付けられて固定される。回転容器内には、回転容器の内壁面と曲率半径の異なるインナーピースがもうけられている。回転容器の内壁面に固定された粉体原料は、回転容器の内壁面とインナーピースとの間で強力な圧縮・せん断力を受ける。このような3次元的な循環と効果的な圧縮・せん断処理が高速で繰り返されることで、粒子の表面処理が行われる。

【0032】本発明の製造方法において焼成工程は、被覆用炭素が被覆した基材粒子が非圧縮の集積状態で焼成が行われる以外は、特に限定されるものではない。たとえば、被覆用炭素が被覆した基材粒子を非圧縮の集積状態で窒素雰囲気下で $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ に加熱する方法をあげることができる。

【0033】本発明の製造方法において製造された負極活物質は、ラマン分光測定における $1360\text{cm}^{-1}/1580\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比: R値が $0.10\sim 0.70$ (好ましくは $0.15\sim 0.55$ )、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。 $1\mu\text{m}$ 以下の平均粒径が小さい場合は電解液との反応性が高くなり、充放電サイクルでの放電容量劣化や内部抵抗増加が大きい。 $50\mu\text{m}$ 以上の平均粒径が大きい場合は電極への充填性が悪く、電池容量の低下を招く。

【0034】本発明の製造方法を用いて製造された負極活物質は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間でリチウムイオンを移動させる電解液と、を備えるリチウム電池に用いられる。

【0035】正極は、リチウムイオンを充電時には放出し、かつ放電時には吸蔵することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、正極活物質、導電材および結着材を混合して得られた合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0036】正極活物質は、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Al、B、Ti、Mg、Feの中から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.25$ )で表される化合物からなる正極活物質を用いることが好ましい。更には、X線回折を用いた結晶構造解析による005面に起因する回折強度 $I_{005}$ と102面に起因する回折強度 $I_{102}$ との和を101面に起因する回折強度 $I_{101}$ で除した値( $(I_{005} + I_{102})/I_{101}$ )が $0.36\sim 0.42$ である正極活物質を用いる

ことが好ましい。活物質合成時の原材料の配合比、焼成温度、雰囲気（酸素濃度、露点、 $\text{CO}_2$ 含有量等）を変えることにより、この強度比  $(I_{006} + I_{102}) / I_{101}$  のみを変えた  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  を作製した結果、強度比が0.42よりも大きくなると、サイクル評価後の内部抵抗が急激に増加した。これは初期における結晶欠陥が、リチウムイオンの拡散を阻害し抵抗成分となることや、更に充放電サイクルに伴う不純物層の生成や、活物質の膨張収縮の歪みの増加によると考えられる。また、ピーク強度比  $(I_{006} + I_{102}) / I_{101}$  が0.36よりも小さくなると結晶欠陥が少なくなり、リチウムイオンの拡散の阻害は小さくなると考えられるが、内部抵抗増加率は大きくなった。この原因は定かではないが、少量の結晶欠陥は歪みのピン止め効果のような状態で活物質の結晶構造変化をある程度抑制しているためと思われる。

【0037】また、正極活物質として他のリチウム酸化物等の正極活物質を任意の割合で混合して、リチウム二次電池としても、この効果が損なわれるものではない。

【0038】正極活物質は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。 $2\mu\text{m}$ 以下の場合には電解液との反応性が高くなり、充放電サイクルでの放電容量劣化や内部抵抗増加が大きい。 $15\mu\text{m}$ 以上の場合には電極への充填性が悪く、電池容量の低下を招く。

【0039】正極活物質は、窒素ガス吸着により測定されるBET比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが望ましい。 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以下の場合には電解液との濡れ性が悪く、実効放電容量の低下を招く。 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上の場合には電解液との反応性が高くなり、充放電サイクルでの放電容量劣化や内部抵抗増加が大きい。

【0040】結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める作用を有する。結着剤としては、有機系結着剤や、無機系結着剤を用いることができ、たとえば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の化合物をあげることができる。

【0041】導電剤は、正極の電気伝導性を確保する作用を有する。導電剤としては、たとえば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質の1種または2種以上の混合したものをあげることができる。

【0042】また、正極の集電体としては、たとえば、アルミニウム、ステンレスなどの金属を網、パンチドメタル、フォームメタルや板状に加工した箔などを用いることができる。

【0043】負極は、負極活物質および結着剤を混合して得られた合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0044】結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める作用を有する。結着剤としては、有機系結着剤や、無機系結

着剤を用いることができ、たとえば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の化合物をあげることができる。

【0045】負極の集電体としては、たとえば、銅、ニッケルなどを網、パンチドメタル、フォームメタルや板状に加工した箔などを用いることができる。

【0046】電解液は、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの単独または2種以上の混合溶媒に、例えば、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$ ) などの電解質塩を単独または2種以上を溶解させて調整した有機溶媒系の電解液を用いることができる。

【0047】セパレータとしては、例えば、厚さ $10\sim 50(\mu\text{m})$ で、開孔率 $30\sim 70\%$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムまたは微多孔性ポリエチレンフィルムなどが用いられる。

【0048】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。

【0049】本発明の実施例として、負極活物質を製造した。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】(実施例1) まず、基材粒子として人造黒鉛(中心粒径 $D_{50}=15.4\mu\text{m}$ 、 $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、 $L_c>100\text{nm}$ 、 $L_a>100\text{nm}$ 、比表面積 $=8.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $R$ 値 $=0.04$ )  $50\text{kg}$ と、被覆用炭素としてペレット状の石油系異方性ピッチ(キノリン不溶分 $43\%$ 、トルエン不溶分 $70\%$ 、軟化点 $275^\circ\text{C}$ )  $12.5\text{kg}$ とをホソカワミクロン株式会社製メカノフュージョンAMS-100Fに投入し、 $600\text{rpm}$ の回転数で $90\text{min}$ 処理し、人造黒鉛の表面を石油系異方性ピッチで被覆した。

【0051】メカノフュージョン処理で得られた人造黒鉛と石油系異方性ピッチの複合粒子を窒素雰囲気中、 $1200^\circ\text{C}$ で1時間(昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ )焼成し、複合粒子を炭化して負極活物質が製造された。得られた負極活物質の中心粒径 $D_{50}$ は $16.2\mu\text{m}$ 、比表面積は $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $R$ 値は $0.29$ であった。

【0052】(実施例2) 被覆用炭素にペレット状の石油系異方性ピッチ(キノリン不溶分 $37\%$ 、トルエン不溶分 $63\%$ 、軟化点 $213^\circ\text{C}$ )  $12.5\text{kg}$ を用いた以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径 $D_{50}$ は $15.7\mu\text{m}$ 、比表面積は $2.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $R$ 値は $0.15$ であった。

【0053】(実施例3)被覆用炭素にベレット状の石油系等方性ピッチ(キノリン不溶分1%、トルエン不溶分36%、軟化点276℃)12.5kgを用いた以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は15.2 $\mu$ m、比表面積は2.3m<sup>2</sup>/g、R値は0.14であった。

【0054】(実施例4)被覆用炭素にベレット状の石油系異方性ピッチ(キノリン不溶分40%、トルエン不溶分67%、軟化点325℃)12.5kgを用いた以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は15.9 $\mu$ m、比表面積は1.8m<sup>2</sup>/g、R値は0.24であった。

【0055】(実施例5)被覆用炭素にベレット状の石油系等方性ピッチ(キノリン不溶分19%、トルエン不溶分70%、軟化点283℃)12.5kgを用いた以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は13.9 $\mu$ m、比表面積は1.9m<sup>2</sup>/g、R値は0.20であった。

【0056】(比較例1)被覆用炭素に石油系異方性ピッチ(キノリン不溶分29%、トルエン不溶分57%、軟化点195℃)12.5kgを用いた以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。なお、本比較例においては、焼成後の複合粒子が凝集を生じていたため、不二パウダル株式会社製エックアトマイザーAIIW-5を用いて粉碎した後に、ニューマチック工業株式会社製ジェットミルPJM-100を用いて粉碎した。

【0057】得られた負極活物質の中心粒径D50は19.8 $\mu$ m、比表面積は4.5m<sup>2</sup>/g、R値は0.10であった。

【0058】(比較例2)メカノフュージョン処理が行われなかった以外は比較例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は14.3 $\mu$ m、比表面積は4.6m<sup>2</sup>/g、R値は0.09であった。

【0059】(実施例6)メカノフュージョン処理の処理時間を30minとした以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は15.7 $\mu$ m、比表面積は1.9m<sup>2</sup>/g、R値は0.21であった。

【0060】(実施例7)メカノフュージョン処理の処理時間を60minとした以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は16.1 $\mu$ m、比表面積は1.8m<sup>2</sup>/g、R値は0.19であった。

【0061】(実施例8)被覆用炭素にベレット状の石油系異方性ピッチ(キノリン不溶分43%、トルエン不溶分70%、軟化点275℃)2.6kgを用いかつメカノフュージョン処理の処理時間を90minとした以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は14.5 $\mu$ m、比表面積

は4.8m<sup>2</sup>/g、R値は0.12であった。

【0062】(実施例9)被覆用炭素にベレット状の石油系異方性ピッチ(キノリン不溶分43%、トルエン不溶分70%、軟化点275℃)5.6kgを用いかつメカノフュージョン処理の処理時間を90minとした以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は13.4 $\mu$ m、比表面積は3.0m<sup>2</sup>/g、R値は0.22であった。

【0063】(実施例10)被覆用炭素にベレット状の石油系メソフェーズピッチ(キノリン不溶分43%、トルエン不溶分70%、軟化点275℃)21.4kgを用いかつメカノフュージョン処理の処理時間を90minとした以外は実施例1と同様に負極活物質を製造した。得られた負極活物質の中心粒径D50は16.4 $\mu$ m、比表面積は1.8m<sup>2</sup>/g、R値は0.41であった。

【0064】なお、負極活物質の各特性は以下の手段により測定された。

【0065】(粒径の測定)日機装株式会社製「HRA9320-X100型マイクロトラック」を用いて、粒度分布を測定し、中心粒径D50を求めた。

【0066】(比表面積の測定)カンタークローム社製「NOVA2000型BET比表面積測定装置」を用いて窒素吸着BET一点法による比表面積を測定した。

【0067】(軟化点の測定)コーヒーミルでピッチを粉碎した後、メトラー社製「PP83型軟化点計」を用いて2℃/minの昇温速度で軟化点を測定した。

【0068】(ラマン分光測定)日本電子株式会社製「JRS-SYS1000型ラマン分光装置」を用いて測定した。514.5nmのアルゴンレーザ(レーザー径2 $\mu$ m)を用いたラマン分光測定により観察される2本のピークより、R値を1360cm<sup>-1</sup>/1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度比として求めた。また、G値を1360cm<sup>-1</sup>のピーク積分強度/1580cm<sup>-1</sup>のピークの積分強度として用いた。

【0069】(X線粉末回折測定)負極活物質のX線粉末回折は、理学(株)製、型式/RINT2400を用い、測定は公知の方法、すなわち、日本学術振興会第117委員会により定められた方法(稲垣道夫、炭素、1963〔36〕、25)に記載された方法によって行った。

【0070】(評価)実施例および比較例において製造された負極活物質の評価として、リチウム電池を組み立て、サイクル特性および保存特性を測定した。

【0071】(リチウム電池の製造)負極活物質粉末を92.5重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを2.5重量部の配合で溶剤のN-メチル-2-ピロリドン中に混合してペーストを作製し、このペーストをCu箔集電体両面に塗布し、このペーストをCu箔集電体両面に塗布し、乾燥後圧延処理し、真空加熱乾燥すること

で負極シートを作製した。

【0072】正極活物質は、水酸化リチウム1水和物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、水酸化ニッケル ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、水酸化コバルト ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )、水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) を  $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=1:0.2:0.82:0.15:0.03$  の割合になるように秤量し、自動乳鉢で十分に混合した後、アルミナ製のろつばに入れ、酸素気流中、750℃で15時間焼成した。焼成後、室温まで1℃/分で冷却した後、自動乳鉢で粉砕して正極活物質粉末とした。得られた粉末は、ICP発光分光分析法による定量分析で、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  の組成であることを確認した。正極活物質の平均粒径は8μm、比表面積は0.65m<sup>2</sup>/gであった。なお、Li量が混合時の割合よりも小さいのは焼成時に若干のLiが散逸するためである。次にX線粉末解析装置で得られた正極活物質粉末を測定した結果、ピーク強度比 ( $I_{006}+I_{102}/I_{101}$ ) は0.39であった。

【0073】次に、この正極活物質粉末を85重量部、導電剤であるアセチレンブラックを10重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを5重量部の配合で溶剤のN-メチル-2ピロリドン中に混合してペーストを作製し、このペーストをAl箔集電体両面に塗布し、負極の場合と同様に処理し、正極シートを作製した。

【0074】上記負極と正極とをポリエチレン製の微多孔膜セパレータを介して巻回して渦巻型電極体を作製した。この渦巻型電極体をニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納し、正極、負極リードをそれぞれ所定の箇所へ溶接した。

【0075】その後、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比が3:7の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの割合となるように溶解させた電解液を調製し、電池缶内に注入した。そしてキャップを装着した後、電池缶をかしめ、直径18mm、高さ65mmの円筒形リチウム電池が作製された。

【0076】なお、正極活物質のX線粉末回折は、以下の手段によりなされた。

【0077】(X線粉末回折測定) 理学(株)製、型式: RINT2000を用い、X線源:  $\text{CuK}\alpha_1$ 、管電圧: 50(kV)、管電流: 100(mA)、発散スリット: 1/2(deg)、散乱スリット: 1/2(deg)、受光スリット0.15(mm)、走査モード:

連続走査範囲: 15°~75°で回折強度の測定を行った。

【0078】そのデータをRISM定性分析プログラムを用い、曲率5.0でバックグラウンド除去を行った後、( $\text{K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ )の強度比を0.5に設定し、 $\text{K}\alpha_2$ による影響を除去した。

【0079】ここで得られたデータから各指数面に対応するX線の回折強度を読み取り、 $\text{LiNO}_2$ の正極活物質において結晶性の目安となる006面、102面、および101面のピーク強度比  $I_{006}+I_{102}/I_{101}$  を求めた。

【0080】(サイクル特性の測定) 初期容量測定後の電池を、雰囲気温度60℃の恒温槽内に入れ、充電電流2.2(mA/cm<sup>2</sup>)で4.1(V)までCC充電し、充電電流2.2(mA/cm<sup>2</sup>)で3.0(V)までCC放電を行うサイクルを500回繰り返した。この時の1サイクル目の放電容量と500サイクル目の放電容量の比を比較した。サイクル特性の測定結果を表1に示した。

【0081】(電池初期容量の測定) 作製されたリチウム電池を、初回は充電電流0.25(mA/cm<sup>2</sup>)で4.1VまでCC-CV充電し、放電電流0.33(mA/cm<sup>2</sup>)で3.0(V)までCC放電を行った。次に充電電流1.1(mA/cm<sup>2</sup>)で4.1(V)までCC-CV充電、放電電流1.1(mA/cm<sup>2</sup>)で3.0(V)までCC放電を4回行った後、充電電流1.1(mA/cm<sup>2</sup>)で4.1(V)までCC-CV充電、放電電流0.33(mA/cm<sup>2</sup>)で3.0(V)までCC放電し、この時の放電容量を電池初期容量とし、電池内に充填した正極活物質重量で規格化した値を比較した。なお、測定は20℃の雰囲気で行った。

【0082】(保存特性の測定) 初期容量測定後の電池を、雰囲気温度20℃で、充電電流1.1(mA/cm<sup>2</sup>)で4.1(V)までCC充電し、雰囲気温度60℃の恒温槽内に入れ、720時間開回路保存後、雰囲気温度を20℃に戻し、放電電流0.33(mA/cm<sup>2</sup>)で3.0(V)までCC放電し、この時の放電容量と電池初期容量の比を比較した。保存特性の測定結果を表1にあわせて示した。

【0083】

【表1】



	ピッチ			メカノフュージョン 処理時間 (min)	サイクル特性 (%)	保存特性 (%)
	種類	軟化点	投入量			
実施例1	石油系異方性	275℃	20wt%	90	76	79
実施例2	石油系異方性	218℃	20wt%	90	65	82
比較例1	石油系異方性	196℃	20wt%	90	18	61
実施例3	石油系等方性	276℃	20wt%	90	66	79
実施例4	石炭系異方性	326℃	20wt%	90	70	78
実施例5	石炭系等方性	283℃	20wt%	90	62	72
比較例2	石油系異方性	276℃	20wt%	処理なし	39	68
実施例6	石油系異方性	275℃	20wt%	30	81	79
実施例7	石油系異方性	275℃	20wt%	60	82	79
実施例8	石油系異方性	275℃	5wt%	90	70	80
実施例9	石油系異方性	275℃	10wt%	90	75	83
実施例10	石油系異方性	275℃	30wt%	90	81	84

【0084】表1より、実施例1～10の負極活物質を用いて製造されたリチウム電池は、比較例のリチウム電池と比較して、サイクル特性および保存特性が大幅に向上している。特に、軟化点が275℃と高温の石油系異方性ピッチを用い、かつメカノフュージョン処理の処理時間が90minと長い実施例10のリチウム電池の電池特性が向上している。

【0085】

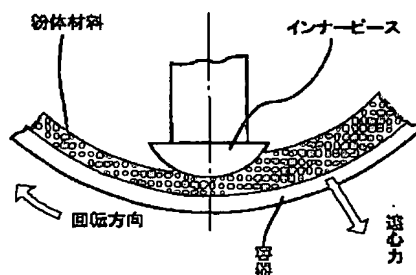
【発明の効果】本発明の負極活物質の製造方法は、メカノフュージョン処理を用いて固相反応により被覆用炭素を基材粒子に被覆し、焼成している。メカノフュージョン処理は、液相炭素化法と異なり、ピッチ量は必要最低

限で余分なピッチを仕込む必要が無く洗浄工程が廃止でき、洗浄に用いる溶媒も必要とせず安価に製造できる。更に、個々の粒子に固相で被覆原料を被覆するために焼成後の融着・凝集が防止でき、粉碎工程が不要となる。しかるに粉碎面からの新たな活性な面の生成が抑制できる。よって、電解液の分解を抑制でき、高い充放電効率を得られることから良好なサイクル特性を実現できる電池を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】メカノフュージョン装置の固相反応の概略を示した図である。

【図1】



フフロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ14 AK03 AL07 AL08  
 AL19 AM02 AM03 AM04 AM05  
 AM07 CJ01 CJ02 CJ22 DJ16  
 EJ04 EJ12 IJ01 IJ14  
 5H050 AA07 AA19 BA17 CA08 CB08  
 CB09 CB29 EA10 EA24 FA17  
 GA01 GA02 GA22 IIA01 IIA14